



TITLE:

# 金屬結晶間境界に関する研究

AUTHOR(S):

蒲田, 政治

---

CITATION:

蒲田, 政治. 金屬結晶間境界に関する研究. 京都大学化研講演集 1949, 17: 20-30

ISSUE DATE:

1949-03-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73904>

RIGHT:

# 金屬結晶間境界に關する研究

蒲 田 政 治

## I 序 論

金屬研磨表面に金屬の非晶薄層の存在することは Beilby<sup>(1)</sup> に依つて始めて唱えられ、所謂 Beilby の假説として知られている。Rosenbain<sup>(2)</sup> 其他の人々は金屬結晶間境界が常溫に於ては却て結晶内部よりも機械的に強い事を説明する爲に、Beilby の考を適用して金屬結晶間境界には金屬の非晶薄層が存在し、これが隣接結晶片を糊着すると考えた。次に吉田卯三郎教授及び小柳氏<sup>(3)</sup> は、金屬の融解點直下の溫度に於て其試片表面に於ける結晶間境界に溝の生ずる事に就て研究し、これは結晶間境界の非晶層が結晶本來の融解點以下の溫度に於て軟化液狀となり、其部分に於ける金屬の蒸發持に苦しい爲と想像した。兩氏は當時得られた相當純度の高いアルミニウム板に就ても、工業用アルミニウム板と同様の結果が得られた事及び再結晶に依て得たる比較的大きい結晶の境界に就て實驗を行つた事から、かかる金屬結晶間境界の正規の融解點以下の溫度に於ける鎔融は、境界に不純物が集積する爲ではなく、金屬本來の性質に因る結果であると結論し、此の見解を基礎とした金屬再結晶の理論を呈出し「金屬再結晶は結晶間境界の非晶層が再結晶溫度に於て軟化液狀となり、其中に新に生ずる結晶核が境界液層を通して既存の歪を受けた結晶を蠶食し成長するものである」とした。尙吉田教授<sup>(4)</sup> は金屬結晶間境界に於ける非晶層生成の可能性及び其永存性を種々の方面より論述主張して居る。金屬結晶間間隙に斯く非晶層が有るか否かは金屬學上塑性變形論、再結晶論及び其他種々の方面に於て根本的に大切な問題であつて、筆者は少くとも金屬の融解點直下の溫度にて其結晶間間隙が果して液狀になるか否か、若し液狀になるとすれば、其厚さと溫度との關係如何及び試片表面に於ける結晶間境界が溝になるのは何故であるかと云う様な諸點を明かにする爲に、次に述べる實驗的研究を企てたのである。

## II 試 料


第 1 表

金 屬	融解點[°C]
アルミニウム	660.0
錫	225.0
蒼 鉛	271.5
鉛	327.0

金屬の結晶間境界に關する研究には常に不純物の影響が問題にされる爲、本實驗に於ては、アルミニウムは 99.996%，錫は 99.98% のものを使用し、蒼鉛及び鉛は市販のものなれど最純と稱せるものを使用した。各金屬の融解點は測定の結果第 1 表の如くであつた。

(a) アルミニウム 幅 13mm、厚さ 1mm、長さ 70mm の板を 350°C に於て 4 時間焼鈍後、3% の引張り加工を施し、630°C に於て 10 時間加熱、

再結晶を行つたものを再結晶試片とし、今後これを試片(AR)と稱する。又上述寸法のアルミニウム板をアスベスト板上に載せ、水平電気爐に入れ、 $700^{\circ}\text{C}$  に加熱し、鉻融後加熱電流を切り、爐中にて徐冷したものを鑄造試片とし、これを試片(AI)と稱する。

(b) 錫 幅 10 mm, 厚さ 1 mm, 長さ 30 mm の錫板を  $150^{\circ}\text{C}$  にて 4 時間焼鈍後、約 10% の壓延加工を施し、 $210^{\circ}\text{C}$  にて 50 時間加熱し、再結晶を行つたものを再結晶試片とし、これを試片(SR)とする。又鑄造試片は厚さ 0.5 mm, 幅 5 mm のアルミニウム板にて  状の棒を作り、これに鉻融せる錫を流し込み、冷却後濃鹽酸にて軽く腐蝕したもので、全長約 6 cm, 頸部の幅は約 5 mm である。これを試片(SI)と稱する。

(c) 蒼鉛と鉛 共に再結晶困難のため、錫と同じ方法にて鑄造試片を作つた。前者を試片(BI)、後者を試片(LI)と稱する、

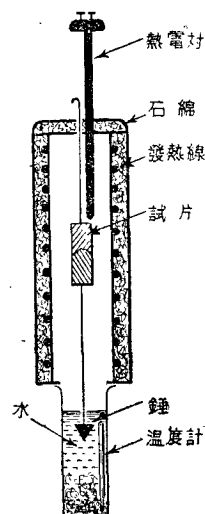
### Ⅲ 結晶間境界の鉻断面及び試片表面の X 線に依る研究

(a) 装置(第 1 圖) 試片の下部に屈曲自由なる細い針金にて錘を吊し、これを垂直型電気爐内に懸吊し且つ錘の部分は爐外に出ている如く装置する。爐の下部には加熱した試片を急冷する爲に硝子管に水を満したものを立て、底部には落下する錘の衝撃を防ぐ爲に綿を少々入れて置く。試片を加熱する速さは室溫から各金屬の融解點以下  $20^{\circ}\text{C}$  までは毎分  $5^{\circ}\text{C}$  としそれ以上は毎分  $0.5^{\circ}\text{C}$  とした。X 線寫眞の撮影には圓筒型カメラを使用し、X 線管球は W 對陰極のものを用い、尚使用電壓は約 8 萬ボルトとした。

(b) 實驗 試片は表面薄層を檢査し得る爲に比較的大なる(SR), (BI)及び(LI)を用いて實驗を行つた。試片を吊し溫度を漸次昇て行くと、或溫度に到達すれば結晶間境界に於て鉻斷し、下部は  $15^{\circ}\text{C}$  の水中に落下急冷される。其時電流を切り爐中に残つた試片の一部を其儘徐冷する。下部に吊す錘の質量を種々變更すれば、鉻斷溫度は或程度任意に變化し得る。但し各金屬に依り或一定溫度以下では幾ら錘を重くしても鉻斷しない。

(c) 結果 (RR), (BI)及び(LI)各種試片に就き、種々異なる溫度で夫々の結晶間鉻斷表面の急冷したもの、徐冷したもの、及び試片表面の X 線反射寫眞を撮影し、各種金屬に就き大同小異の寫眞を得た。其の代表的なものとして鉛に就て得たものを寫眞 I に示す。寫眞 I, 第 3 圖で見られる通り、徐冷したものでは單結晶に依る少數の大きなラウエ斑點のみを得るのであるが、急冷したものでは寫眞 I, 第 1 圖 a, b, c, d 及び第 2 圖 a, b, c, d に示す様に、内部の單結晶に依る少數の大きなラウエ斑點の他に多くの微弱な小斑點が現れる。かかる微弱斑點は鉻斷溫度に於て境界表面及び試片表面に鉻融液が存在し、それが急冷された爲に内部單結晶の成長の暇なく鉻融液内に偶發的に生じた微結晶に依るものと考えられ、徐冷の場合は結晶

第 1 圖



間境界及び試片表面に液層が出来ても内部結晶の成長に依て液層がなくなる爲に微弱斑點が現れないと考えられる。尙急冷に依て多くの微弱ラウエ斑點が出来るのは、單結晶が急冷に依て微小結晶に粉碎された爲とも想像し得るのであるが、これは上述の寫眞を見れば解る通り微弱ラウエ斑點の現れるのは銻斷溫度が融解點より約 $10^{\circ}\text{C}$ 位迄低い場合に限るので、それ以下の溫度では單結晶を其儘水中に落して急冷しても、單結晶に依る大きなラウエ斑點の他に微弱斑點は現れない。此の事から微弱斑點が急冷に依る單結晶の破碎に依るとは考えられない。微弱ラウエ斑點は銻斷溫度が融解點より下るに従て一層微弱となり、金屬に依て多少の差は有るが融解點以下約 $10^{\circ}\text{C}$ 程度となると最早殆ど認められなくなる。此事は結晶間隙及び試片表面液層の厚さが薄くなるからであつて、之に關しては IV 記述の液層の厚さの測定と比較して考えると、明瞭に了解し得るのである。金屬の融解點以下の溫度で結晶間隙の他に試片表面も亦銻融して液層を形成する事は、吾々別にこれを認る事が出来る。少數の單結晶から成る板狀試片を鉛直に爐中に吊し、これを融解點以下 $2, 3$ 度の溫度迄熱すると結晶間境界に溝が出来る他に、試片表面に沿つて銻融液が流れた形跡が認められ、然も此の流れたものが試片の下端附近に溜つて丁度酸化被膜の袋に包まれたかの様に脹みが出来る。アルミニウムに就てのかかる板狀試片の側面に平行な方向から見た寫眞を寫眞 II、第 4 圖に掲げた。此の際試片内部の結晶自體は勿論銻融しないで明かに其の形狀を保持して居るのであつて、銻融は試片表面及び晶間隙に限られるのである。何故に試片表面が結晶内部よりも低溫度で銻融するかに就て考えるに、金屬試片表面は普通常に酸化被膜に依て覆れて居り、此の被膜層と其下部金屬結晶との間の境界は丁度結晶相互間境界と同様の性質のものと考えられ、従て結晶間境界と同様結晶の正規の融解點以下の溫度で銻融し得る事が想像せられるのである。

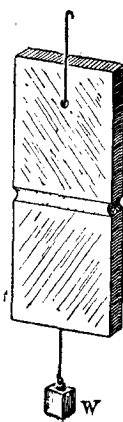
### III 結晶間境界の間隙に存する液層の厚さ

前節の實驗に依り、各種金屬は少くとも其の融解點以下それに近き溫度に於て結晶間境界に液層の存在することが考えられるので、次には極めて略近的ではあるが其液層の厚さは如何程であるか、及びその溫度に依る變化如何を各種金屬に就き實驗的に調べた。結晶間境界は相當不規則なものであるが、板狀及び角形棒狀の單結晶試片に於て、境界が大體板及び棒の縱方向と直角になつて居る様な試片を選び出して實驗を行つたので、今これを略近的に試片を縱方向に直角な水平面であると假定し、境界液層は一樣な厚さで境界全面を満しているものとする。これが試片下部の重量の爲に或溫度で銻斷したとすれば、其時には境界液層の表面張力に因る凝集力と試片下部の重量とが等しい筈である。今液の表面張力を  $\gamma$ 、液層の厚さを  $t$ 、銻斷溫度を  $T$ 、銻斷面（即ち結晶間境界表面）の面積を  $A$ 、落下部の質量を  $M$  とすれば、

$$\frac{2\gamma A}{t} = Mg \approx 980M$$

なる關係式を得る。依て  $\gamma$ 、 $A$  及び  $M$  の値から液層の厚さ  $t$  が求められる。

第 2 圖



Landolt-Vönnstein の數値表に依れば  
 錫，アルミニウム及び蒼鉛の融解點  
 より少しく高い溫度に於ける表面張力  
 は第2表に示す如くである。

本實驗は融解點以下の溫度で，然も

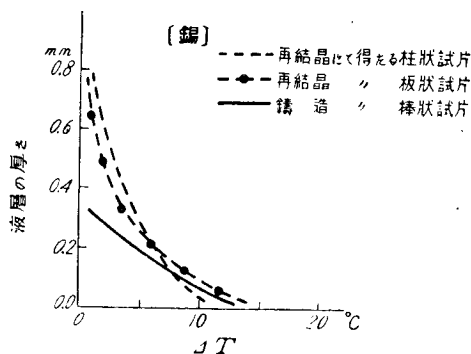
空氣中で行つたのであるが，表面張力の値は  $\text{CO}_2$  中に行つた表中の値と大體同一程度と假定して計算を行つた。試片としては (SR), (SI), (AR), (AJ) 及び (BI) を用い，前節と同様の實驗裝置にて各種試片に就き錘の重量を種々變化した場合の銻斷溫度，落下部全體の質量，及び銻斷部の試片の截斷面の面積を測定し，其等より液層の厚さを計算した。液層の厚さと溫度との關係は下圖に示すグラフの如き結果を得た。此處に  $\Delta T = (\text{融解點}) - T$  を表わすものとす。

グラフから解る通り液層の厚さは何れも溫度の下降と共に減少し，融解點以下  $10^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$  の範圍内に於ては最早銻斷し得ない程度の薄層になる。これ以下の溫度では此の銻斷方法に依るも，又 X 線的方法に依るも液層の存在を實驗的に明かにし得ないが，或る溫度で急に全く液層が無くなるとは考え難く，吉田教授の想像している如く，溫度が降れば液狀乃至は非晶固體としての境界層の厚さは減少するが，それらは尙ずつと低温に至る迄存在

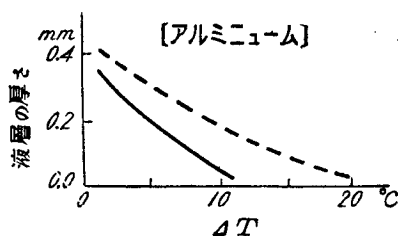
第 2 表

金 屬	表 面 張 力 [dyne/cm]	摘 要
錫	612.4	$226^\circ\text{C}$ の $\text{CO}_2$ 中にて
アルミニウム	520.0	$750^\circ\text{C}$ にて
蒼 鉛	465.0	$265^\circ\text{C}$ の $\text{CO}_2$ 中にて

第 3 圖

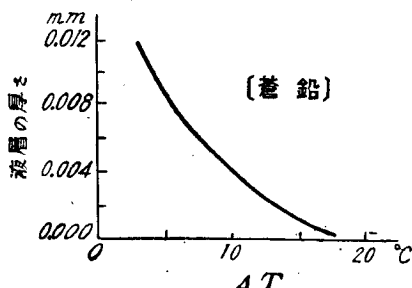


第 4 圖



----- 鑄造にて得たる板狀試片  
 ———— 再結晶にて得たる板狀試片

第 5 圖

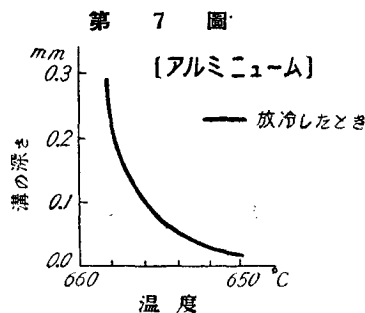
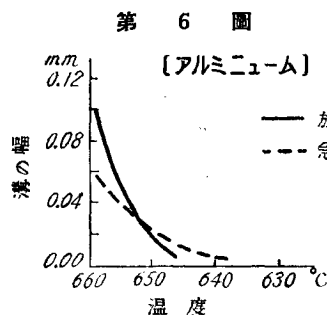


——— 鑄造にて得たる柱狀試片  
 (訂正) 上圖の液層の厚さは 0.12, 0.08, 0.04 の誤)

すると考えるのが自然であろう。各種金屬に就き夫々其融解點以下で，比較的其れに近い溫度に熱すれば境界に液層の生ずる事は前述の如くである。一度此の溫度に昇した試片を冷却すると結晶間境界が凹んで溝が出来る。寫眞Ⅱ，第1圖にアルミニウムの試片表面に出来た溝の狀況を示す。これは後述する如く，主として結晶間境界と試片表面とが同時に銻融し，表面張

力の爲に結晶間境界の鋸融液が表面酸化被膜下部層に吸い出される結果と考えられる。此の溝の深さ及び幅と試片の到達最高温度との関係をアルミニウムに就てライツ製ウルトロパーク金属顕微鏡を使用して實測し、表面張力より計算したものと比較する。

實驗操作は試片(AR)を垂直電気爐の温度が $630^{\circ}\text{C}$ に在るとき其中に吊り入れ、豫定の温度に到達した時、其の温度に2分間保持して後引出して空氣中に放冷するか、又は爐の下部に設置せる水中に試片を急に爐中から落下して急冷するかした。測定結果は第6圖及び第7圖に示してある。



此の結果を前の鋸断法にて得た結果と比較して見ると大體一致して居り、鋸断法は非常に略近的ではあるが此の點から考えて見ると、それに依て得た液層の厚さは少くとも其程度に於ては信用して差支えないと言へよう。本實驗で得た溝の幅の方が鋸断法で得た液層の厚さよりも比較的高温度部に於て大きくなつて居るが、これは特に高温部で得られる溝に於ては其の側壁と試片表面とのなす稜が丸くむ爲であると解せられる。

## V 結晶間境界に生ずる溝

既に述べた様に金属を熱して其の融解點以下  $10^{\circ}\text{C}$ ~ $20^{\circ}\text{C}$  の温度にすると、金属結晶間境界が液層になる事が明かに認められる。斯く液層になつた境界部は試片を爐から取り出して見ると凹んで溝になつて居るのである。此の溝は必ずしも加熱後の冷却に依て出来るのでは無くて、硝子窓付きの爐中に試片を入れて漸次温度を上げながら試片表面を虫眼鏡で爐外から觀察すると、試片の温度が前述の鋸融を起し得る最低温度と略等しくなつた時、急に溝が出来るのが認められるのである。又結晶間境界に溝の出来るのは必ずしも長時間の加熱を必要としない。前述の鋸断可能な温度範囲迄温度を上げてある爐中に試片を僅か30秒乃至1分間入れて後、急に空氣中に引出しただけでも溝は出来るのである。長時間の加熱及び爐中での緩冷に依て溝の幅が幾分廣くなる傾向は勿論認められるのであるが、大體として溝の出来る事自體は温度が極めて短時間でも必要な温度に昇りさえすればよいのである。吉田、小柳兩氏は結晶間間隙が液層になれば其處の蒸發が激しくなる爲ではないかと想像せられたのであるが、極めて短時間でよいと云う上述の事實から考えると、少くとも溝の出来る主原因を蒸發に歸する事は出来ない。のみならず、筆者の實驗の如く空氣中で加熱した場合には境界液層にも相當の厚さの酸化被膜

が其表面を覆うて居ると考えられるので、其の下部層からの蒸發は極めて困難なものとせねばならぬ。次に述べる様に、溝の出来るのは試片を空氣中にて加熱しても、又眞空硝子管内に封入して加熱しても大體同様である。溝の出来る原因として次に考えられるのは、溫度上昇に依る結晶間液層の厚さの増加につれての膨脹（蒼鉛の場合は收縮）及び次の冷却に際しての液層の晶結に依る收縮（蒼鉛の場合は膨脹）である。筆者は此の點に關して種々の實驗を行つた。先づ錫、鉛及びアルミニウムの長方形の板狀試片で、二つの單結晶が試片の横方向を境として相接する様なものを選び、これを水平に横たえて爐中で加熱冷却した場合、試片をコロの上に載せて自由に膨脹收縮が出来る様にして加熱冷却した場合、及び膨脹が極めて樂に行われる様に縦方向に爐中に懸吊して加熱冷却を行つて見たが、溝の出来る事及び其の大小には大した差異は認められなかつた。又以上の様な試片の表面に於て、結晶間境界の兩側に極めて接近した二つの點、及び同じ境界を隔てて相當離れた2點に夫々點狀の印を付けて溝を生成せしめる爲の加熱前後に於ける各2點間の距離を顯微鏡で測定し、溝が出来た爲に溝の兩側相互間の距離に變化が起つたか否かを調べて見たが、膨脹收縮は少しも認められなかつた。若し果して今考えているが如き原因で溝が出来るとすれば、溝として凹んだ丈の質量は試片の縦方向の伸びに供せられる筈であるから、少くとも或る程度の膨脹が現れて然るべきであるが、事實はこれと異り、可なり幅の廣い深い溝が出来ても其の爲の試片の膨脹收縮は少しも認められなかつたのであつて、以上の膨脹收縮説は事實と合致しない。尙非常に澤山の結晶を含む試片を加熱して可なり大きい溝を作つて見たが、此の際にも試片の膨脹收縮は認められない。又以上の膨脹收縮説が正しいとすれば、周圍を澤山の結晶で包圍せられた結晶の境界では溝が出来ない事になるが、事實はかかる結晶でも他の場合と同様の溝が出来る。

筆者は溝の成因竝に其形狀に關して、以上の膨脹收縮の影響の存する事は更に後に述べる様に勿論認るのであるが、かかる膨脹收縮が溝の出来る主原因では無いと考えるのである。既に述べた硝子窓附きの爐中で試片の溫度を上げつつ、試片表面を外部から虫眼鏡で觀察すると、或溫度で急に結晶間境界に溝の出来るのが認められる。此の際尙よく注意して見ると、溝が出来ると同時に結晶間境界附近の試片表面が脈動するのである。既に述べた様に、結晶間境界に液層が出来始める溫度と、試片表面に液層の出来始める溫度とは同一である。此事と上述の試片表面の脈動とを考え合せると、結晶間境界に溝の出来るのは、結晶間の液層が表面張力の爲に試片表面に吸い出されるが爲と想像せられるのである。結晶間境界に溝の出来た試片をよく見ると、これは常に結晶特有の尖鋭な頂又は稜を示さないで、それよりも寧ろ流動性の液體表面の相貌を呈する。寫眞Ⅱ、第1圖はアルミニウム試片を比較的高溫度に熱し大きい溝の出来たものであるが、試片表面には明かに波形の皺が見られる。尙此點から考えると結晶間液層が試片表面に吸出されるとしても、これは表面酸化被膜と下部結晶との間隙内に吸出されるのであらうと想像せられる。此の考は既に述べた板狀試片を其の縦方向に鉛直に爐中に吊して加熱した場合、試片下部側方に膨みが出る事と一致するのである。

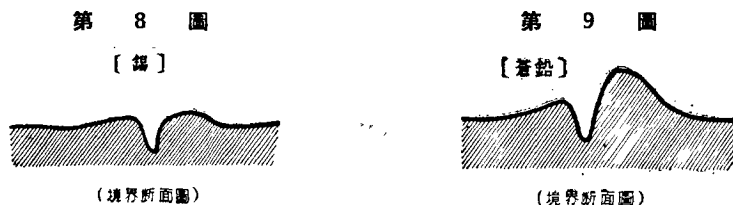
次に筆者は蒼鉛結晶間境界の溝に就ても其の急冷と徐冷の場合に就き實驗した。蒼鉛は他の

金屬と異り晶結に際して膨脹するので、其の影響は他の金屬と異なるものがあつて然るべきである。

(i) 急冷の場合 試片(BI)を垂直電気爐内に吊し、 $265^{\circ}\text{C}$  に於て5分間加熱後、直ちに爐の下部に装置せる $17^{\circ}\text{C}$ の水中に落した。其時の結晶間境界の状態は寫眞Ⅰ、第2圖に示す如く境界は却つて凸出し、其の尖端に處々蒼鉛が球狀になつて噴出している。

(ii) 徐冷の場合 試片(BI)を前同様に加熱し、 $265^{\circ}\text{C}$  に5分間保持後、加熱電源を切つて爐内で徐冷した。此際の結晶間境界の状態は寫眞Ⅱ、第3圖に示す如く、他の金屬の場合と同様凹んだ溝が出来るのであつて、數は急冷の場合に比して遙に少いが、溝の中央處々に球狀の蒼鉛の噴出が起るのである。徐冷の場合は試片表面及び内部共に比較的一様な速さで冷却せられる爲に、液層の品結膨脹は試片全體を通じて殆ど同時に起り、結晶間境界部だけに無理がかからないで試片全體に亘つて膨脹を分配される結果、高温の時に出来た結晶間の溝が冷却後も其儘の形を保持するのである。之に反し急冷の場合は試片内部よりも表面部が先づ結晶する。此際試片内部は勿論液狀であるから此の表面部の晶結に依る膨脹は板面に沿つた方向には起り得ないで、寫眞に示す様な外部に向つての凸出部を形成するものと考えられる。此の表面部が或程度晶結して固化した後の内部液層の品結膨脹が、殘部の鎔融液を固化せる表面部の弱處を通して外部に押出す事に依て行われる結果、押出された鎔融液が球狀をなして固化すると想像せられる。徐冷の場合も程度は遙に低いが急冷の場合同様境界液層の内部が外部よりも後れて品結する譯合であるから、少數ではあるが矢張り殘留鎔融液の押出しに依る球狀噴出を生ずる筈である。

斯く考えると、此の球狀噴出を生ずる事は前述のX線検査の結果と同様結晶間境界の蒼鉛本來の融解點以下の溫度に於て液狀になつていと云う一つの實驗的證左と做されるのである。次に錫及び蒼鉛に就き結晶間境界に生じた溝の形狀をウルトロパーク顯微鏡を以て其の深さを測定する事に依て調べた。其れに依ると溝の斷面は大體第8,9圖に依て示す様な形狀を呈している。



圖に示された錫の場合は其の板狀試片を爐中に水平に置き  $223^{\circ}\text{C}$  の加熱3分後、爐中徐冷を行つたものであり、蒼鉛の場合は鑄造にて得た板狀試片の表面を結晶間境界は見えるが、溝にはなつて居らない程度に軽く腐蝕し、硝子管内に挿入排氣密封して水平の位置に爐中に置き、 $265^{\circ}\text{C}$  に加熱5時間後爐の溫度を極めて徐々に下げて徐冷を行つたものである。圖でわかる通り錫、蒼鉛の場合共に溝の兩側が高く持上つて居る。錫の場合は此の持上りは極めて軽度であ



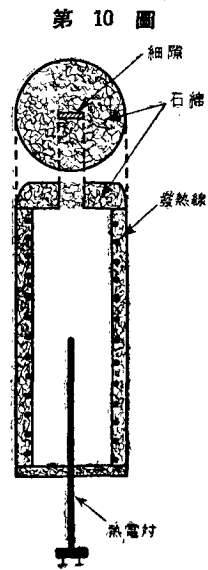
だが、蒼鉛の場合は溝の一方の側が特に甚だしく持上つている。これは此の圖に示した場合に限らず筆者が蒼鉛に就て調べた多くの場合、大概は斯くの如くなつた。筆者の見る處、錫、蒼鉛の場合共に溝の兩側の持上りの一つの原因は、結晶間境界液層が表面張力の爲に試片表面の溝の近くに吸出される爲である。蒼鉛の場合は、此の他に尙加熱後の冷却中に於ける液層の晶結に依る膨脹のための他の部分の壓迫があり、其一つの現れは既に述べた殘部鎔融液の球狀噴出となるのである。かかる液層の晶結に依る壓迫は必ずしも殘部鎔融液にだけとは限らず、これに接する結晶部にも及ぶ故、其の結果此の結晶部に塑性變形を惹起し、特に著しい凸出部を作らしめる事になると考えられる。既に述べた如く蒼鉛に於ては多くの場合溝の兩側に於ける凸凹が左右非對稱になつて居る。これは境界液層兩側に於ける蒼鉛結晶の方位が異り、從て結晶の向き、向き方向が異なるため、液層の晶結膨脹のための壓迫に依ての塑性變形を惹起するの難易が液層の兩側に於て異なる爲であると解せられる。

## VI 再結晶に依る結晶間境界の移動

既に述べた様に、吉田教授及び小柳氏は金屬の再結晶溫度に於て結晶間境界の非晶層が軟化液狀となり、其中に生ずる結晶核が加工細分された舊結晶を中間液層を通して蠶食成長する現象であるとした。若し果してそうであるとすれば、結晶間境界に溝の生ずる程度の高溫に於て急に再結晶を行わす場合に、此の溝の移動する處が認められないかと云ふ事は大いに興味ある問題である。此の問題に就ては尙充分詳細なる研究を必要とする事勿論であるが、境界の溝が移動したと云う形跡だけは得られたので此處にその事を簡単に述べる。

大なる加工を受けた試片を一舉に高溫にして再結晶を行わしめると、結晶間境界の移動が餘り複雑になるので再結晶を2段加熱に行い、第一段では溝の出來ない比較的低い溫度で、然も再結晶は略々完了に近いが、尙未だ完了には至らない程度にする。第2段に於ては充分溝の出來る高溫に極めて短時間加熱して後、顯微鏡寫眞を撮つて此の第2段の加熱前後に於ける溝の移動を検した。高溫に於ける再結晶は極めて急速であるから、從つて結晶間境界の溝の移動も極めて短時間でなければならぬので、第10圖に示す如く試片だけが容易に出入出來、且つこの出し入れの操作に依て爐内の溫度が出來るだけ變化しない様な細隙を設け、此の細隙を常に開けたままにして爐内の溫度を所要の高溫に昇して置き、其中に試片を僅か數分間だけ挿入加熱して後、速かに引出し空氣中にて放冷する様にした。實驗は錫とアルミニウムに就て行つた。

錫では試片(SR)と同じ寸法のもので未だ再結晶を行つて居らないものの表面を濃鹽酸で腐蝕し、これに10%の壓延加工を施して210°C 5分間加熱の第1段再結晶を行わしめた。此の程度の加熱では再結晶は充分進行しては居るが未だ完了はして居らない。此の第1段再結晶



で得た結晶間境界の寫眞を撮つて、其後爐の溫度を $224^{\circ}\text{C}$ に保ち置き、其中に試片を3分間挿入加熱して引出し空氣中で放冷した。かくして得られた試片表面の結晶間境界の溝の狀態を寫眞Ⅱ、第5圖(a)及び(b)に示してある。(a)に於て上方から下方に走つてゐる溝は、此の第2段加熱前に於ける結晶間境界が此の第2段加熱に依て溝になつたものであり、其れに接して白く光つてゐる帶狀の部分は再結晶に依り結晶間境界の移動した痕跡であつて、其の次の白く光つてゐる部分の端の處で特に黒くなつてゐる部分に再結晶が終了し、境界の移動が停止した處に生じた第2の溝があるのであるが、(a)では光線の具合で第1の溝と同時に見える様になし得なかつた。それで此の第2の溝を特に明瞭に表わす様にウルトロパーク顯微鏡で撮つた寫眞が(b)であつて、其の上方三つの溝の交叉點から下に向つて走つてゐるのが此の第2の溝である。此の(b)では(a)に現れてゐる上述の第1の溝が極めて不鮮明になつてゐる代りに、(a)では單に狭い暗黒帶としてだけしか見えない上方で交叉してゐる他の二つの溝の形狀が明瞭になつてゐる。筆者の當初の豫想は境界が溝になつた狀態で再結晶が進行するものならば、境界の移動した痕は凸凹の甚だしい荒れた表面になるであらうと云うのであつた。然るに事實はこれと反對に、寫眞でも白く光つて見える様に他の部分と比較して寧ろ平滑な表面となるのである。此點及び再結晶の出發點と終點とのみに溝が出来る事は次の様に考えると了解し得る様になる。

溝の出来る爲には或る時間を必要とする。再結晶の終つた場合は境界の移動は其處で停止するから充分の時間があつて其處に溝が出来る。再結晶の進行が始まる場合には其の進行を起す爲に矢張り或時間を要し、其間に溝が出来る。筆者の實驗した様な融解點より僅かに低いただけと云う高溫に於ける再結晶は非常に急速に進行するのであるから、始めと終りに出来た二つの溝の中間部に於ては境界の移動は極めて急速に行われ、その爲に溝の出来る時間無く、結晶間境界液層は試片表面の液層の下を潜つて急速に移動するから、其の途中溝を生じないのみならず、試片表面の液層と結晶間境界液層との交叉點に於て其の移動に依て、却つて始め存在した小凸凹を平滑にするとも想像し得られる。筆者は尙アルミニウムに就ても同様の實驗を行つたのであるが、結果は錫の場合と全く同様であつた。

## Ⅶ 結 言

本研究に依り、諸種金屬に於てそれ等の融解點以下、少くとも $10^{\circ}\sim 20^{\circ}\text{C}$ 程度の溫度迄は結晶間境界及び試片表面が液層になる事が明かになつた。此の事は極めて純度の高い金屬に就いて、又再結晶試片及び鑄造試片に就て同様に見られるのであるから不純物存在の爲とは考えられず、それよりも寧ろ金屬結晶本來の性質に因るものと想像せられるのである。結晶間境界液層の厚さに關する筆者の略測に依れば、それは金屬の種類に依つて程度の差は有るが、融解點以下 $10^{\circ}\sim 20^{\circ}\text{C}$ 位の處で相當薄くなり、それ以下は測定し得なくなるのであるが、これが或る溫度で急に無くなるとは考え難く、それよりも寧ろ吉田教授の所論の如く溫度が幾ら下つても薄いながら液層としてか、或は又非晶層として存在するだけは永久に存在すると想像する方が

妥當と思われる。

上に述べた結晶間境界に液層の存在する事が認められる様な温度になると、結晶間境界は凹んで溝になるのであるが、本研究に依て、これは境界液層が表面張力の爲に試片表面（多分試片表面酸化被膜と結晶との間隙）に吸い出される結果であると想像せられる様になつた。蒼鉛に就いては加熱に依て出来た境界液層の冷却に際しての晶結膨脹の影響が、境界内の殘部鎔融液の境界に於ける噴出及び側方結晶の壓迫凸出を起す事が認められた。

尙、筆者は結晶間境界に溝の出来る程度の高温に於て、再結晶を行わしめた試片表面の結晶間境界移動の跡を調べ、それが結晶間境界及び試片表面に液層の存する事を基礎とする説明の仕方、で、少くとも或る程度迄了解し得るものなるを認めた。

終りに本研究に就て絶えず御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜つた恩師吉田卯三郎教授に對し茲に深甚の謝意を表する。

尙、本研究は文部省科學研究費の援助に依て行われたものなる事を附記し、厚く感謝の意を表する。

## 文 献

- (1) G. Beilby : Aggragation and Flow of Solids, (1921).
- (2) W. Rosenhain and D. Ewen : J. Inst. Metals, **8**, 149 (1912).
- (3) 吉田卯三郎, 小柳加壽雄 : 京理紀 (A), **18**, 9 (1935). 吉田卯三郎 : 京理紀 (A), **23**, 325 (1941).
- (4) 吉田卯三郎 : 京理紀 (A), **24**, 99 (1944).

寫眞Ⅱ, 第5圖 (a), (b) の倍率  $2\times$  は  $120\times$  の誤に付き訂正す。

寫 眞 II

第 1 圖

アルミニウム板の結晶間境界の溝



2X

第 2 圖

急冷したる鋅鉛の結晶間境界

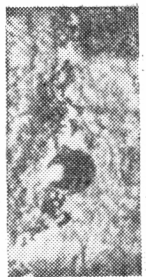


265°C

10X

第 3 圖

徐冷したる鋅鉛の結晶間境界



265°C

20X

第 4 圖

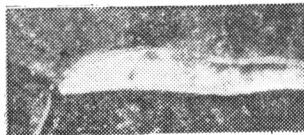
Al板下部の膨らみ



657°C

第 5 圖 結晶間境界の移動

a



120X  
224°C, 3 分間

b



120X  
224°C, 3 分間

寫 眞 I (鉛)

第 1 圖

急冷したる結晶間境界表面



a

326°C

b



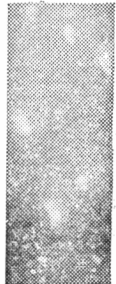
325°C

c



323°C

d



321°C

第 2 圖

急冷したる試片表面



a

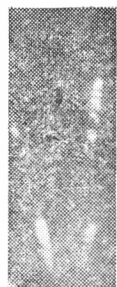
326°C

b



325°C

c



323°C

d



321°C

第 3 圖

徐冷したる結晶間境界表面



326°C

第 4 圖

徐冷したる試片表面



326°C

(註) 温度は鋸断温度を示す